

PAT-NO: JP409306504A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09306504 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: November 28, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

BENNO, HIROSHI

KOIKE, TAKESHI

IKUYAMA, SEIICHI

SUZUKI, AKITOSHI

OTSUKA, HIDEO

NAKAOKA, TADAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SONY CORP

N/A

FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

N/A

APPL-NO: JP08113710

APPL-DATE: May 8, 1996

INT-CL (IPC): H01M004/64, C25D001/04 , H01M004/66 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, wherein a collector can be sufficiently deformed along an active material surface, the contact between an active material and the collector can be properly kept, excellent in a charging/discharging cycle, and inexpensive.

SOLUTION: Negative electrodes 6, consisting of an electrode constituting material layer 5, are provided on both surfaces of plane-like collectors 4 of the negative electrodes 6 are composed of electrolyte metallic foil formed of the electrolyte deposit of metal. In the electrolyte metallic foil, the surface roughness of one side main surface is smaller than $3.0\mu\text{m}$ in terms of a mean roughness of 10 points, and the difference of the surface roughness, between this and the other side main surfaces is smaller than $2.5\mu\text{m}$ in terms of a mean roughness of 10 points.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode and negative electrode of a plane charge collector with which it comes to form an electrode constituent layer in a front face at least one side of the plane charge collector of a positive electrode and a negative electrode It consists of an electrolysis metallic foil formed from metaled electrolytic deposition. The above-mentioned electrolysis metallic foil The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which the surface roughness of one principal plane makes it the ten-point average of roughness height, and is characterized by it being smaller than 3.0 micrometers, and for a difference with the surface roughness of this principal plane and the principal plane of another side making it the ten-point average of roughness height, and being smaller than 2.5 micrometers.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by for the electrode constituent of a positive electrode consisting of a metallic oxide which contains a lithium at least, and the electrode constituent of a negative electrode consisting a lithium of matter in which a dope and a dedope are possible.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by the above-mentioned electrolysis metallic foil consisting of copper.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 with which one [at least] field of the above-mentioned electrolysis metallic foil is characterized by being covered with the rust-proofing coat.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 with which one [at least] field of the above-mentioned electrolysis metallic foil is characterized by being covered with the silane coupling agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates especially to amelioration of a plane charge collector about a nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the electrode with which it comes to form an electrode constituent layer in the front face of a plane charge collector.

[0002]

[Description of the Prior Art] By remarkable advance of an electronic technique in recent years, miniaturization [of electronic equipment], lightweight-izing, and high performance-ization progresses, and the rechargeable battery with a high energy density is demanded of these electronic equipment. Although the nickel-cadmium battery, the lead cell, etc. were conventionally mentioned as a rechargeable battery used for these electronic equipment, it was inadequate in that a cell with a high energy density is obtained by these cells.

[0003] Under such a situation, lithium multiple oxides, such as a lithium cobalt multiple oxide, are used as a positive electrode, and research and development of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the matter in which a dope and a dedope of lithium ions, such as a carbon material, are possible as a negative electrode, and the so-called rechargeable lithium-ion battery are performed. It has a high energy consistency, and this rechargeable lithium-ion battery also has little self-discharge, and it excels in a cycle property and it has the outstanding property of being lightweight.

[0004] By the way, generally as a charge collector of the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, the metallic foil is used. Since it has the description of the low cost with sufficient electrical conductivity which does not form a lithium metal and an alloy, especially the metallic foil that consists of copper is used abundantly as a negative-electrode charge collector. Generally the rolling copper foil with a so-called thickness of 10-30 micrometers which carried out roller rolling of the copper plate mechanically is used for this copper foil. However, it is difficult for rolling copper foil to obtain what has large width of face from regulation of the size of rolling equipment.

[0005] On the other hand, compared with rolling copper foil, as for the so-called electrolytic copper foil formed of copper electrolytic deposition, what has comparatively large width of face is obtained easily. Moreover, when this electrolytic copper foil is used for the negative-electrode charge collector of a rechargeable lithium-ion battery, productivity can improve by leaps and bounds and can lower the cost of cell production substantially.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the rechargeable lithium-ion battery used for the negative-electrode charge collector, the cell property, especially the cycle property in charge and discharge were bad, and were not able to use commercial electrolytic copper foil.

[0007] Then, as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly, the irregularity to one principal plane of an electrolysis metallic foil with the big problem mentioned above was formed, and it turned out that it has been generated since the difference of the surface roughness of both the principal planes of an electrolysis metallic foil is too large.

[0008] Generally, the application was mainly a printed circuit board and a flexible substrate, and the electrolysis metallic foil formed big irregularity in the principal plane until now, in order to improve adhesion with plastics (in order to aim at an anchor effect). Therefore, since deformation along an active material front face did not fully take place when this electrolysis metallic foil is used for the charge collector of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, contact of an active material and a charge collector was bad, and degradation of capacity and lowering of a cycle property had arisen.

[0009] This invention is proposed in order to solve the above troubles, a charge collector fully deforms it along an

active material front face, it keeps good the contact nature of an active material and a charge collector, and aims at offer of the cheap nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the charge-and-discharge cycle.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is equipped with the positive electrode and negative electrode of a plane charge collector with which it comes to form an electrode constituent layer in a front face. At least one side of the plane charge collector of the above-mentioned positive electrode and a negative electrode It consists of an electrolysis metallic foil formed from metaled electrolytic deposition, and it is smaller than 3.0 micrometers, and the surface roughness of one principal plane makes the above-mentioned electrolysis metallic foil the ten-point average of roughness height, and it is characterized [a difference with the surface roughness of this principal plane and the principal plane of another side makes it the ten-point average of roughness height, and] by being smaller than 2.5 micrometers.

[0011] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention, since at least one side of the above-mentioned plane charge collector consists of an electrolysis metallic foil formed from metaled electrolytic deposition, there is no constraint of the magnitude on manufacture and the cost of cell production can be lowered.

[0012] Moreover, it becomes what whose contact nature of a charge collector since the surface roughness of one principal plane of the electrolysis metallic foil which is a charge collector in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention makes it the ten-point average of roughness height, it is smaller than 3.0 micrometers, a difference with surface roughness with the principal plane of this principal plane and another side makes it the ten-point average of roughness height and it is smaller than 2.5 micrometers, and an active material was good, and electrical conductivity became large, and was excellent in the charge-and-discharge cycle.

[0013] Generally, the electrode constituent layer containing an active material and a binder is applied on the surface of a charge collector, and the electrode with which it comes to form an electrode constituent layer in the front face of a plane charge collector is pressed and produced with roll rolling etc. after that. This press process has the operation which compresses an electrode into a predetermined consistency, and the operation which makes between active material particles approach so that it may have suitable conductivity. The contact nature of an active material and a charge collector becomes good between active material particles, and, as for the electrode which passed through the press process, electrical conductivity becomes large.

[0014] Furthermore, in order to acquire sufficient cell property, while making distance of an active material and a charge collector small between active material particles, it is important that the configuration of a charge collector deforms in accordance with the configuration on the front face of an active material. When a charge collector deforms along an active material front face, the contact nature of an active material and a charge collector becomes still better, electrical conductivity becomes still larger, and a desirable cell property is acquired.

[0015] However, when a charge collector does not deform along an active material front face, the contact parts of an active material and a charge collector decrease, and electrical conductivity is small. Moreover, when the irregularity of a current collection body surface is large, there are also few points of contact of an active material and a charge collector. If the electrode with such large contact resistance repeats charge and discharge, by the stress by the expansion contraction accompanying the charge and discharge of an active material, the dissolution to the electrolytic solution of the binder which is adhesives, etc., the distance of a charge collector and an active material will become large with steps, some active materials will become the electrical conductivity which cannot be used for charge and discharge, and degradation of capacity will break out.

[0016] The surface roughness of one field of this electrolysis metallic foil makes it the ten-point average of roughness height. Therefore, when larger than 3.0 micrometers, A difference with the surface roughness of this principal plane and the principal plane principal plane of another side makes it the ten-point average of roughness height. Or in being larger than 2.5 micrometers In case an active material is applied and pressed in a charge collector, the deformation which the charge collector met on the surface of the active material does not take place enough, and since surface irregularity is large, there are few points of contact with an active material, degradation of capacity breaks out in connection with charge and discharge, and sufficient cell property is not acquired.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is equipped with the electrode with which it comes to form an electrode constituent layer in the front face of a plane charge collector, is constituted, and consists of an electrolysis metallic foil in which at least one side of the above-mentioned plane charge collector is formed from metaled electrolytic deposition. And the surface roughness of the mat side which is one principal plane makes this electrolysis metallic foil the ten-point average of roughness height, and it is smaller than 3.0 micrometers, and a difference with the surface roughness of this mat side and the glossy surface which is a

principal plane of another side makes it the ten-point average of roughness height, and is formed smaller than 2.5 micrometers.

[0018] In addition, generally, an electrolysis metallic foil uses the water solution containing a predetermined metal as the electrolytic solution, and is formed in a drum front face by using a rotating drum as an electrode. At this time, the formed electrolysis metallic foil calls a glossy surface the principal plane by the side of a drum, and while will accept it an electrolytic-solution side and it calls a principal plane a mat side.

[0019] The surface irregularity of the above-mentioned electrolytic copper foil is small, since the difference of the surface roughness of a mat side and a glossy surface is small, at the time of a press process, deformation along an active material front face fully takes place, and contact nature with an active material is kept good.

[0020] In addition, in JIS B0601, as for the surface roughness mentioned above, the definition about ten-point average line granularity (RZ) is made. the ten-point average of roughness height (RZ) is only criteria die-length L from a profile curve, as shown in drawing 1 -- it measured in the direction of longitudinal magnification from the average line of a ** omission ***** part -- The average of the absolute value of the altitude (Yp) of the summit from the highest summit to the 5th ($|Yp1+Yp2+Yp3+Yp4+Yp5|/5$), It asks for the sum with the average ($|Yv1+Yv2+Yv3+Yv4+Yv5|/5$) of the absolute value of the altitude (Yv) of the bottom of thread from the lowest bottom of thread to the 5th.

[0021] Although this invention is not limited especially about the matter which constitutes a cell, it is suitable in the so-called rechargeable lithium-ion battery with which a positive electrode consists of a metallic oxide which contains a lithium at least, and a negative electrode consists a lithium of a negative electrode in which a dope and a dedope are possible.

[0022] Moreover, in a rechargeable lithium-ion battery, it is desirable that the above-mentioned electrolysis metallic foil consists of copper. Electrolytic copper foil does not form a lithium metal and an alloy, and electrical conductivity is good and has various advantages producible by low cost.

[0023] In order to control oxidation of a metallic foil, the rust-proofing coat may be covered by one [at least] field of the above-mentioned electrolysis metallic foil. Moreover, in order to raise adsorbent [of a metallic foil front face and an active material], the film which consists of a silane coupling agent may be covered by one [at least] field of the above-mentioned electrolysis metallic foil.

[0024] In addition, it sets to the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, and is $LixMO_2$ (however, M expresses one or more kinds of transition metals.) as positive active material. x is the presentation ratio of a lithium. The included active material is usable. As this active material, multiple oxides, such as $LixCoO_2$, $LixNiO_2$, $LixMn_2O_4$, $LixMnO_3$, and $LixNiyCo(1-y)O_2$, are mentioned.

[0025] The above-mentioned multiple oxide uses the carbonate of a lithium, cobalt, and nickel as a start raw material, and is obtained by mixing according to a presentation and calcinating these carbonates under an oxygen existence ambient atmosphere in a 600 degrees C - 1000 degrees C temperature requirement. Moreover, a start raw material is not limited to a carbonate, but can be similarly compounded from a hydroxide and an oxide.

[0026] On the other hand, as a negative-electrode active material, polymers, such as polyacethylene besides carbonaceous ingredients, such as pyrolytic carbon, corks (pitch coke, needle coke, petroleum coke, etc.), graphite, glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object (what calcinated and carbonized phenol resin, furan resin, etc. at suitable temperature), a carbon fiber, and activated carbon, or a metal lithium, and a lithium alloy (for example, lithium-aluminum containing alloy), and polypyrrole, are also usable just possible [a dope and a dedope of a lithium].

[0027] Lithium salt is used as an electrolyte and the electrolytic solution made to dissolve this in an organic solvent is used for the electrolytic solution. Especially as an organic solvent, although not limited, the activity of independent or two or more kinds of mixed solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, a sulfolane, an acetonitrile, diethyl carbonate, and dipropyl carbonate, is possible here, for example.

[0028] To an electrolyte, the activity of $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiCl$, $LiBr$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , etc. is possible.

[0029]

[Example] Hereafter, a suitable example is explained about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which applied this invention, referring to a drawing. In addition, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited to this example.

[0030] The rechargeable lithium-ion battery produced by example 1 this example consists of a positive electrode 3 which applies positive active material 2 to the positive-electrode charge collector 1, and becomes it, and a negative electrode 6 which comes to apply the negative-electrode active material 5 to the negative-electrode charge collector 4,

as shown in drawing 1 . And this nonaqueous electrolyte rechargeable battery carries out the laminating of a positive electrode 3, a separator 7, a negative electrode 6, and the separator 7 to this order, and uses them as a laminating electrode object, and it comes to contain it with the cell can 10 in the condition of the swirl type electrode object on which it comes to wind this laminating electrode object many times of having arranged insulators 8 and 9 up and down.

[0031] The negative-electrode charge collector 4 which consists of electrolytic copper foil first was produced as follows first. Electrolytic copper foil with a thickness of 12 micrometers was obtained by electrolyzing noble-metals oxide coat titanium into an anode plate by using the rotating drum made from titanium as cathode on current density 50 A/dm² and the conditions of 50 degrees C of solution temperature, using as the electrolytic solution the copper-sulfate solution shown with presentation 1.

[0032]

(Presentation 1)

A copper sulfate (CuSO₄and5H₂O) 350 g/l Sulfuric acid (H₂SO₄) 110 g/l Thiourea 0.4 ppm Gum arabic 0.8 ppm Low-molecular-weight glia (molecular weight 5000) 0.4ppm Cl- Subsequently to a CrO₃;1 g/l water solution, this electrolytic copper foil was immersed for 5 seconds, chromate treatment was performed, and 30 ppm was dried after rinsing. In addition, although chromate treatment was performed, of course, silane coupling agent processing may be performed here after benzotriazol system processing, silane coupling agent processing, or chromate treatment.

[0033] And the negative electrode 6 was produced as follows. As a negative-electrode active material 5, using a petroleum pitch as a start raw material, this was calcinated and coarse-grain-like pitch coke was obtained. This coarse-grain-like pitch coke was ground and it considered as powder with a mean particle diameter of 20 micrometers, and this powder was calcinated at 1000 degrees C among inert gas, the impurity was removed, and corks ingredient powder was obtained.

[0034] thus, the obtained corks ingredient powder -- as 90 weight sections and binding material -- polyvinylidene fluoride -- the rate of 10 weight sections -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was adjusted. subsequently, this negative electrode -- N-methyl pyrrolidone which is a solvent was made to distribute a mixture, and it was made the slurry. And it applied to both sides of the negative-electrode charge collector 4 which is band-like electrolytic copper foil with a thickness of 10 micrometers which mentioned this slurry above, compression formation was carried out with the roller-press machine after desiccation, and the band-like negative electrode 6 was obtained. this band-like negative electrode 6 -- the negative electrode after shaping -- the thickness of both sides of a mixture is the same at 90 micrometers, that width of face is formed in 55.6mm, and die length is formed in 551.5mm.

[0035] Next, the positive electrode 3 was made like next and produced. It mixed with 0.5 mols of lithium carbonates, and one mol of cobalt carbonate, and in air, positive active material (LiCoO₂) 2 was calcinated for 5 hours, and obtained 900 degree C of LiCoO(s)₂.

[0036] Thus, graphite was mixed 6% of the weight as an electric conduction agent 91% of the weight, polyvinylidene fluoride was mixed for the obtained positive active material (LiCoO₂) 2 at 3% of the weight of a rate as a binder, positive-electrode plied timber was produced, this was distributed to the N-methyl-2-pyrrolidone, and it considered as the shape of a slurry. Next, this slurry was applied to homogeneity to both sides of the positive-electrode charge collector which consists of band-like aluminum with a thickness of 20 micrometers, it pressed with the roller press machine after desiccation, and the band-like positive electrode 3 with a thickness of 160 micrometers was obtained. this band-like positive electrode 3 -- the positive electrode after shaping -- the thickness of a mixture is [a front face] 70 micrometers, that width of face is formed in 53.6mm, and die length is formed in 523.5mm.

[0037] Thus, as mentioned above, the laminating of the produced band-like positive electrode 3, the band-like negative electrode 6, and the separator 7 with which thickness consists of a fine porosity polypropylene film 25 micrometers and whose width of face are 58.1mm was carried out, and this was made into the laminating electrode object. A negative electrode 6 is carried out inside along that die-length direction, it is wound around the eddy coil former many times, the last edge of an outermost periphery separator is fixed on a tape, and this laminating electrode object turns into a swirl type electrode object. That bore is formed in 3.5mm and, as for the hollow part of this swirl type electrode object, an appearance is formed in 17mm.

[0038] The swirl type electrode object produced as mentioned above was contained with the iron cell can 10 with which nickel plating was performed, where electric insulating plates 8 and 9 are installed in the vertical both sides. And in order to perform current collection of a positive electrode 3 and a negative electrode 6, the positive-electrode lead 13 made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector 1, it connected with the cell lid 11, the negative-electrode lead 14 made from nickel was drawn from the negative-electrode charge collector 4, and it connected with the cell can 10.

[0039] And 5.0g of nonaqueous electrolyte which dissolved LiPF₆ at a rate of one mol/l. into the amount mixed solvent of isochore of propylene carbonate and diethyl carbonate was poured into the cell can 10 with which this swirl type electrode object was contained. Subsequently, the cell lid 11 was fixed and the airtightness in the cell can 10 was made to hold by closing the cell can 10 through the insulating sealed gasket 12 to which the front face was applied with asphalt.

[0040] The cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery (example 1) with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced as mentioned above.

[0041] an example 2 -- the negative-electrode charge collector 4 which consists of introduction and electrolytic copper foil first was produced as follows. Electrolytic copper foil with a thickness of 12 micrometers was obtained by electrolyzing noble-metals oxide coat titanium into an anode plate by using the rotating drum made from titanium as cathode on current density 50 A/dm² and the conditions of 50 degrees C of solution temperature, using as the electrolytic solution the copper-sulfate solution shown with presentation 2. And chromate treatment was performed in this electrolysis foil.

[0042]

(Presentation 2)

A copper sulfate (CuSO₄and5H₂O) 350 g/l Sulfuric acid (H₂SO₄) 110 g/l 1-mercapto 3-propane sulfonic-acid sodium 1 ppm Hydroxyethyl cellulose 4 ppm Low-molecular-weight glia (molecular weight 3000) 4ppm Cl- The cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery (example 2) was produced like the example 1 except having used the electrolysis metallic foil mentioned above 30 ppm.

[0043] an example 3 -- the negative-electrode charge collector 4 which consists of introduction and electrolytic copper foil first was produced as follows. Electrolytic copper foil with a thickness of 9 micrometers was obtained by electrolyzing noble-metals oxide coat titanium into an anode plate by using the rotating drum made from titanium as cathode on current density 50 A/dm² and the conditions of 58 degrees C of solution temperature, using as the electrolytic solution the copper-sulfate solution shown with presentation 3.

[0044]

(Presentation 3)

A copper sulfate (CuSO₄and5H₂O) 350 g/l Sulfuric acid (H₂SO₄) 110 g/l Glia (molecular weight 60000) 2 ppm Cl- By the measuring method which the surface roughness of this electrolytic copper foil mentions later, the glossy surface was RZ=2.00micrometer and 30 ppm of mat sides were RZ=3.52micrometer.

[0045] Subsequently, gloss coppering was performed to the mat side using the copper electrolytic bath which consists of the electrolytic solution shown in this electrolytic copper foil with presentation 4 at current density 6 A/dm² and 58 degrees C of solution temperature. And chromate treatment was performed like the electrolytic copper foil with which this coppering was performed.

[0046]

(Presentation 4)

A copper sulfate (CuSO₄and5H₂O) 240 g/l Sulfuric acid (H₂SO₄) 60 g/l Glia 2 ppm Nihon Schering hippo SHIRADO 210 A makeup agent 10 cc/l A brightener (A) 0.5 cc/l Brightener (B) It is used only for a supplement. The supplement of a Cl-30ppm brightener added a brightener (A) and 300 cc (B) of brighteners respectively to amount of currents 1000Ah.

[0047] The cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery (example 3) was produced like the example 1 except having used the electrolytic copper foil mentioned above.

[0048] the example 1 of a comparison -- the negative-electrode charge collector 4 which consists of introduction and electrolytic copper foil first was produced as follows. Electrolytic copper foil with a thickness of 12 micrometers was obtained by electrolyzing noble-metals oxide coat titanium into an anode plate by using the rotating drum made from titanium as cathode on current density 50 A/dm² and the conditions of 58 degrees C of solution temperature, using as the electrolytic solution the copper-sulfate solution shown with presentation 5. And chromate treatment was performed to this electrolytic copper foil.

[0049]

(Presentation 5)

A copper sulfate (CuSO₄and5H₂O) 350 g/l Sulfuric acid (H₂SO₄) 110 g/l Glia 2 ppm Cl- The cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery (example 1 of a comparison) was produced like the example 1 except having used the electrolytic copper foil mentioned above 30 ppm.

[0050] And in the electrolytic copper foil obtained in the example 1 - the example 3, and the example 1 of a comparison, the surface roughness meter (SE[by Kosaka Laboratory, Ltd.]-3C mold) investigated the surface

roughness (ten-point average-of-roughness-height RZ). This result is shown in a table 1. In addition, when setting criteria die-length L to 0.8mm when measuring the surface roughness of a glossy surface, and measuring the surface roughness of a mat side, criteria die-length L was set to 2.5mm.

[0051]

[A table 1]

		表面粗さ(μm)
実施例 1	光沢面	1.58
	マット面	2.10
実施例 2	光沢面	1.60
	マット面	1.32
実施例 3	光沢面	2.00
	マット面	0.70
比較例 1	光沢面	1.93
	マット面	3.7

[0052] Moreover, the capacity maintenance factor after 100 cycles was investigated about the cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 1 which used each electrolytic copper foil for the negative-electrode charge collector - an example 3, and the example 1 of a comparison. The result is shown in drawing 3, drawing 4, and a table 2.

[0053] Furthermore, change of the impedance before and behind 100 cycles was investigated about the cylindrical shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 1 which used each electrolytic copper foil for the negative-electrode charge collector - an example 3, and the example 1 of a comparison. The result is shown in drawing 5, drawing 6, and a table 2.

[0054]

[A table 2]

	100サイクル後の 容量維持率(%)	インピーダンス (mΩ) 100サイクル前/後
実施例 1	85	108/190
実施例 2	90	105/183
実施例 3	70	112/220
比較例 1	60	119/242

[0055] Since a capacity maintenance factor will fall substantially and change of an impedance will become large if the surface roughness of a mat side is set to 3 micrometers or more as shown in drawing 3, drawing 5, and a table 2, the surface roughness of a mat side has desirable less than 3 micrometers. Moreover, a capacity maintenance factor becomes low, so that the difference of the surface roughness of a mat side and a glossy surface becomes large, as shown in drawing 4 and drawing 6, and the impedance is large. As for the difference of the surface roughness of this to a mat side, and a glossy surface, it is desirable that it is less than 2.5 micrometers.

[0056] Moreover, like an example 1 and an example 2, the surface roughness of electrolytic copper foil may be regulated according to the first electrolytic condition, and may perform and regulate coppering later like an example 3.

[0057] Since there is no constraint of manufacture top magnitude compared with rolling copper foil and electrolytic copper foil with high productivity is used for the negative-electrode charge collector in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery mentioned above from the above thing, productivity can improve and a cell production cost can be lowered substantially.

[0058] Furthermore, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery mentioned above, since the surface roughness of the mat side which is one field of the electrolysis metallic foil which is a charge collector is smaller than 3.0 micrometers and the difference with the surface roughness of a glossy surface and a mat side is smaller than 2.5 micrometers, it is good, and electrical conductivity becomes large and the contact nature of a charge collector and an active material becomes the thing excellent in the charge-and-discharge cycle.

[0059]

[Effect of the Invention] Since the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention comes to use the electrolysis metallic foil formed in a charge collector from metaled electrolytic deposition, it can raise the productivity of a cell and can lower the cost of cell production, so that clearly also from the above explanation.

[0060] Moreover, the surface roughness of the mat side which is one field makes this electrolysis metallic foil the ten-point average of roughness height, and it is smaller than 3.0 micrometers, and a difference with the surface roughness of this principal plane and the principal plane of another side makes it the ten-point average of roughness height, and is formed smaller than 2.5 micrometers. In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention, it is good, and electrical conductivity becomes large and the contact nature of a charge collector and an active material becomes the thing excellent in the charge-and-discharge cycle from this.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306504

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/64			H 0 1 M 4/64	A
C 2 5 D 1/04	3 1 1		C 2 5 D 1/04	3 1 1
H 0 1 M 4/66			H 0 1 M 4/66	A
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-113710

(22) 出願日 平成8年(1996)5月8日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(71) 出願人 591056710

古河サーキットフォイル株式会社

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

(72) 発明者 辨野 博

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

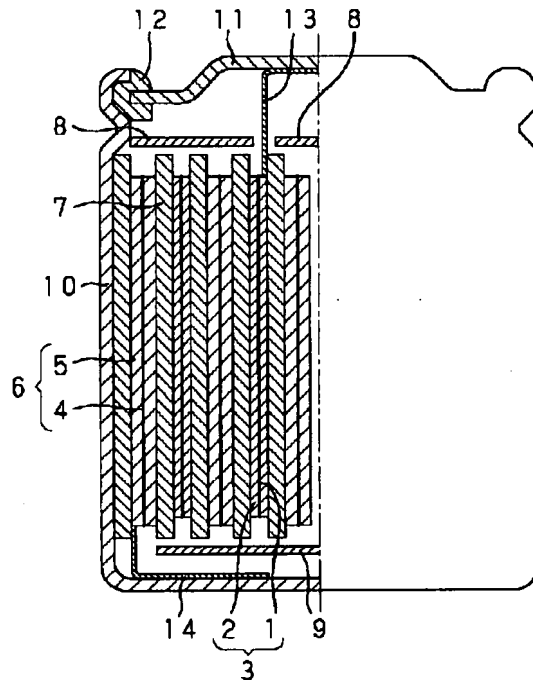
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質表面に沿って集電体が十分に變形し、活物質と集電体の接触性を良好に保って、充放電サイクルに優れた安価な非水電解液二次電池の提供する。

【解決手段】 平面状集電体4の両面に電極構成物質層5が形成されてなる負極6を備え、上記負極6の平面状集電体4は、金属の電解析出から形成される電解金属箔からなり、上記電解金属箔は、一方の主面の表面粗さが10点平均粗さにして3.0 μ mより小さく、この主面と他方の主面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして2.5 μ mより小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる正極及び負極を備える非水電解液二次電池において、

正極及び負極の平面状集電体の少なくとも一方は、金属の電解析出から形成される電解金属箔からなり、上記電解金属箔は、一方の主面の表面粗さが10点平均粗さにして3.0 μ mより小さく、この主面と他方の主面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして2.5 μ mより小さいことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極の電極構成物質が、少なくともリチウムを含む金属酸化物からなり、負極の電極構成物質が、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な物質とからなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記電解金属箔が銅からなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記電解金属箔の少なくとも一方の面が、防錆被膜によって被覆されていることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 上記電解金属箔の少なくとも一方の面が、シランカップリング剤によって被覆されていることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる電極を備える非水電解液二次電池に関し、特に平面状集電体の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩により、電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進み、これら電子機器には、エネルギー密度の高い二次電池が要求されている。従来、これら電子機器に使用される二次電池としてニッケル・カドミウム電池や鉛電池などが挙げられるが、これら電池では、エネルギー密度が高い電池を得るという点で不十分であった。

【0003】このような状況下で、正極としてリチウムコバルト複合酸化物などのリチウム複合酸化物を使用し、負極として炭素材料などのようなリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な物質を使用した非水電解液二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池の研究・開発が行われている。このリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、サイクル特性に優れ、かつ軽量という優れた特性を有する。

【0004】ところで、上記リチウムイオン二次電池の集電体としては、一般に金属箔が使用されている。特に、銅からなる金属箔は、リチウム金属と合金を形成しない、電気伝導性が良い、低コストといった特徴を有するため、負極集電体として多用されている。この銅箔に

は、一般に、銅板を機械的にローラ圧延した、いわゆる厚み10～30 μ mの圧延銅箔が使用されている。しかしながら、圧延銅箔は、圧延装置のサイズの規制から、幅の広いものを得るのが難しい。

【0005】一方、銅の電解析出によって形成される、いわゆる電解銅箔は、圧延銅箔に比べ比較的幅の広いものも容易に得られる。また、この電解銅箔をリチウムイオン二次電池の負極集電体に使用した場合には、生産性が飛躍的に向上し、電池生産のコストを大幅に下げることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、市販の電解銅箔を負極集電体に使用したリチウムイオン二次電池においては、電池特性、特に充放電でのサイクル特性が悪く、使用することができなかった。

【0007】そこで、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、上述した問題は、電解金属箔の一方の主面に大きな凹凸が形成されて、電解金属箔の両主面の表面粗さの差が大きすぎるために生じていることがわかった。

【0008】これまで電解金属箔は、一般にその用途が主にプリント基板、フレキシブル基板であり、プラスチックとの密着性を良くするために（アンカー効果をねらうために）、その主面に大きな凹凸を形成していた。そのため、この電解金属箔を非水電解液二次電池の集電体に用いた場合には、活物質表面に沿った変形が十分に起こらないため、活物質と集電体の接触が悪く、容量の劣化やサイクル特性の低下が生じていた。

【0009】本発明は、上述のような問題点を解決するために提案されたものであり、活物質表面に沿って集電体が十分に変形し、活物質と集電体の接触性を良好に保って、充放電サイクルに優れた安価な非水電解液二次電池の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液二次電池は、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる正極及び負極を備え、上記正極及び負極の平面状集電体の少なくとも一方は、金属の電解析出から形成される電解金属箔からなり、上記電解金属箔は、一方の主面の表面粗さが10点平均粗さにして3.0 μ mより小さく、この主面と他方の主面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして2.5 μ mより小さいことを特徴とする。

【0011】本発明に係る非水電解液二次電池においては、上記平面状集電体の少なくとも一方が、金属の電解析出から形成される電解金属箔からなることから、製造上の大きさの制約がなく、電池生産のコストを下げることができる。

【0012】また、本発明に係る非水電解液二次電池においては、集電体である電解金属箔の一方の主面の表面粗さが10点平均粗さにして3.0 μ mより小さく、こ

の主面と他方の主面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして2.5 μm より小さいことから、集電体と活物質との接触性が良く、電気伝導度が大きくなって、充放電サイクルに優れたものとなる。

【0013】一般に、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる電極は、活物質とバインダーとを含有する電極構成物質層が集電体の表面に塗布され、その後ロール圧延等でプレスされて作製される。このプレス工程は、電極を所定の密度に圧縮する作用と、適切な導電性を有するように活物質粒子間を接近させる作用とを有する。プレス工程を経た電極は、活物質粒子間、及び活物質と集電体との接触性が良くなり、電気伝導度が大きくなる。

【0014】さらに、十分な電池特性を得るには、活物質粒子間、及び活物質と集電体の距離を小さくすると共に、集電体の形状が活物質表面の形状に沿って変形することが重要である。活物質表面に沿って集電体に変形した場合には、活物質と集電体との接触性がさらに良くなり、電気伝導度がさらに大きくなり、望ましい電池特性が得られる。

【0015】しかし、活物質表面に沿って集電体に変形しない場合には、活物質と集電体の接触部分が少なくなり、電気伝導度が小さい。また、集電体表面の凹凸が大きい場合には、活物質と集電体の接触点も少ない。このような接触抵抗が大きい電極は、充放電を繰り返すと、活物質の充放電に伴う膨張収縮によるストレスや、接着剤であるバインダーの電解液への溶解などによって、集電体と活物質との距離が段々と大きくなり、一部の活物質が充放電に利用できない電気伝導度になって容量の劣化が起きる。

【0016】したがって、この電解金属箔の一方の面の表面粗さが10点平均粗さにして3.0 μm より大きい場合、或いはこの主面と他方の主面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして2.5 μm より大きい場合には、活物質が集電体に塗布されてプレスされる際に、集電体が活物質の表面に沿った変形が十分起こらず、また、表面の凹凸が大きいために活物質との接触点が少なく、充放電に伴って容量の劣化が起きて十分な電池特性が得られない。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解液二次電池は、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる電極を備えて構成され、上記平面状集電体の少なくとも一方が金属の電解析出から形成される電解金属箔からなる。そして、この電解金属箔は、一方の主面であるマット面の表面粗さが10点平均粗さにして3.0 μm より小さく、このマット面と他方の主面である光沢面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして2.5 μm より小さく形成される。

【0018】なお、一般に、電解金属箔は、所定の金属

を含有する水溶液を電解液とし、回転ドラムを電極として、ドラム表面に形成される。この時、形成された電解金属箔は、ドラム側の主面を光沢面と称し、電解液側のもう一方の主面をマット面と称す。

【0019】上記電解銅箔は、表面の凹凸が小さく、マット面と光沢面との表面粗さの差が小さいため、プレス工程時に活物質表面に沿った変形が十分に起こり、活物質との接触性が良好に保たれる。

【0020】なお、上述する表面粗さは、JIS規格B0601において、10点平均線粗さ(R_z)についての定義がなされている。10点平均粗さ(R_z)は、図1に示すように、断面曲線から基準長さ L だけだけ抜き取った部分の平均線から縦倍率の方向に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高(Y_p)の絶対値の平均値($|Y_{p1}+Y_{p2}+Y_{p3}+Y_{p4}+Y_{p5}|/5$)と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高(Y_v)の絶対値の平均値($|Y_{v1}+Y_{v2}+Y_{v3}+Y_{v4}+Y_{v5}|/5$)との和を求めたものである。

【0021】本発明は、電池を構成する物質について特に限定するものではないが、正極が少なくともリチウムを含む金属酸化物からなり、負極がリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な負極とからなるようないわゆるリチウムイオン二次電池において好適である。

【0022】また、リチウムイオン二次電池においては、上記電解金属箔が銅からなることが好ましい。電解銅箔は、リチウム金属と合金を形成することがなく、電気伝導性が良く、低コストで生産できるなどの種々の利点を有している。

【0023】上記電解金属箔の少なくとも一方の面には、金属箔の酸化を抑制するために、防錆被膜が被覆されていてもよい。また、上記電解金属箔の少なくとも一方の面には、金属箔表面と活物質との吸着性を向上させるために、シランカップリング剤からなる膜が被覆されていてもよい。

【0024】なお、上記リチウムイオン二次電池において、正極活物質としては、 Li_xMO_2 (但し、Mは、1種類以上の遷移金属を表す。xは、リチウムの組成比である。)を含んだ活物質が使用可能である。かかる活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ などの複合酸化物が挙げられる。

【0025】上記複合酸化物は、例えば、リチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。また、出発原料は、炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成可能である。

【0026】一方、負極活物質としては、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、

石油コークスなど)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フuran樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料、あるいは、金属リチウム、リチウム合金(例えば、リチウム-アルミ合金)の他、ポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーも使用可能である。

【0027】電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの単独もしくは2種類以上の混合溶媒の使用が可能である。

【0028】電解質には、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などの20使用が可能である。

【0029】

*

(組成1)

硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
硫酸(H_2SO_4)
チオ尿素
アラビアゴム
低分子量膠(分子量5000)
 Cl^-

350g/l
110g/l
0.4ppm
0.8ppm
0.4ppm
30ppm

次いで、この電解銅箔を CrO_3 1g/l水溶液に5秒間浸漬して、クロメート処理を施し、水洗後乾燥させた。なお、ここでは、クロメート処理を行ったが、ベンゾトリアゾール系処理、或いはシランカップリング剤処理、又はクロメート処理後にシランカップリング剤処理を行ってもよいことは勿論である。

【0033】そして、負極6は次のようにして作製した。負極活物質5としては、出発原料として石油ピッチを用い、これを焼成して粗粒状のピッチコークスを得た。この粗粒状ピッチコークスを粉碎して平均粒径20μmの粉末とし、この粉末を不活性ガス中、1000℃にて焼成して不純物を除去し、コークス材料粉末を得た。

【0034】このようにして得られたコークス材料粉末を90重量部、結着材としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させてスラリーにした。そして、このスラリーを上記した厚さ10μmの帯状の電解銅箔である負極集電体4の両面に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮形成して、帯状負極6を得た。この帯状負極6は、成形後の負※50

*【実施例】以下、本発明を適用した非水電解液二次電池について、好適な実施例を図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、本実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0030】実施例1

本実施例で作製したリチウムイオン二次電池は、図1に示すように、正極集電体1に正極活物質2を塗布してなる正極3と、負極集電体4に負極活物質5を塗布してなる負極6とから構成される。そして、この非水電解液二次電池は、正極3、セパレータ7、負極6、セパレータ7をこの順に積層して積層電極体とし、この積層電極体を多数回巻回されてなる渦巻式電極体の上下に絶縁体8、9を配置した状態で電池缶10に収納してなるものである。

【0031】先ず始めに、電解銅箔からなる負極集電体4は、次のようにして作製した。組成1で示される硫酸銅溶液を電解液として、貴金属酸化物被覆チタンを陽極に、チタン製回転ドラムを陰極として、電流密度50A/dm²、液温50℃の条件で電解することによって、厚み12μmの電解銅箔を得た。

【0032】

30※極合剤の膜厚が両面共に90μmで同一であり、その幅が55.6mm、長さが551.5mmに形成される。

【0035】次に、正極3は、次のようにして作製した。正極活物質(LiCoO_2)2は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルと混合し、空気中で900℃、5時間焼成して LiCoO_2 を得た。

【0036】このようにして得られた正極活物質(LiCoO_2)2を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これをN-メチル-2ピロリドンに分散してスラリー状とした。次に、このスラリーを厚み20μmの帯状のアルミニウムからなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成形して厚み160μmの帯状正極3を得た。この帯状正極3は、成形後の正極合剤の膜厚が表面共に70μmであり、その幅が53.6mm、長さが523.5mmに形成される。

【0037】このようにして作製された帯状正極3と、帯状負極6と、厚さが25μm、幅が58.1mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ7とを、上述したように積層し、これを積層電極体とした。

この積層電極体は、その長さ方向に沿って負極6を内側にして渦巻型に多数回巻回され、最外周セパレータの最終端部をテープで固定されて、渦巻式電極体となる。この渦巻式電極体の中空部分は、その内径が、3.5mm、外形が17mmに形成される。

【0038】上述のように作製された渦巻式電極体を、その上下両面に絶縁板8、9が設置された状態で、ニッケルメッキが施された鉄製の電池缶10に収納した。そして、正極3及び負極6の集電を行うために、アルミニウム製の正極リード13を正極集電体1から導出して電池蓋11に接続し、ニッケル製の負極リード14を負極集電体4から導出して電池缶10に接続した。

【0039】そして、この渦巻式電極体が収納された電池缶10に、プロピレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/lの割合で溶解した非水電解液5.0gを注入した。次い*

(組成2)

硫酸銅 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	350g/l
硫酸 (H ₂ SO ₄)	110g/l
1-メルカプト3-プロパンスルホン酸ナトリウム	1ppm
ヒドロキシエチルセルロース	4ppm
低分子量膠 (分子量3000)	4ppm
Cl ⁻	30ppm

上述した電解金属箔を使用した以外は、実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池(実施例2)を作製した。

【0043】実施例3

先ず始めに、電解銅箔からなる負極集電体4は次のようにして作製した。組成3で示される硫酸銅溶液を電解液※

(組成3)

硫酸銅 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	350g/l
硫酸 (H ₂ SO ₄)	110g/l
膠 (分子量60000)	2ppm
Cl ⁻	30ppm

この電解銅箔の表面粗さは、後述する測定方法により、光沢面がR_z=2.00μm、マット面がR_z=3.52μmであった。

【0045】次いで、この電解銅箔に、組成4で示される電解液からなる銅電解浴を用いて、電流密度6A/d★

(組成4)

硫酸銅 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	240g/l
硫酸 (H ₂ SO ₄)	60g/l
膠	2ppm
日本シェーリング(株)製カバシラド210	
メイキャップ剤	10cc/l
光沢剤(A)	0.5cc/l
光沢剤(B)	補充にのみ使用
Cl ⁻	30ppm

光沢剤の補充は、電流量1000Ahに対して光沢剤(A)及び光沢剤(B)を各々300cc添加した。

*で、アスファルトで表面を塗布された絶縁封口ガスケット12を介して電池缶10をかしめることにより、電池蓋11を固定し、電池缶10内の気密性を保持させた。

【0040】以上のようにして、直径18mm、高さ65mmの円筒形非水電解液二次電池(実施例1)を作製した。

【0041】実施例2

先ず始めに、電解銅箔からなる負極集電体4は次のようにして作製した。組成2で示される硫酸銅溶液を電解液として、貴金属酸化物被覆チタンを陽極に、チタン製回転ドラムを陰極として、電流密度50A/dm²、液温50℃の条件で電解することによって、厚み12μmの電解銅箔を得た。そして、この電解銅箔にクロメート処理を行った。

【0042】

※として、貴金属酸化物被覆チタンを陽極に、チタン製回転ドラムを陰極として、電流密度50A/dm²、液温58℃の条件で電解することによって、厚み9μmの電解銅箔を得た。

【0044】

★m²、液温58℃でマット面に光沢銅メッキを施した。そして、この銅メッキが施された電解銅箔に同様にクロメート処理を施した。

【0046】

☆【0047】上述した電解銅箔を使用した以外は、実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池(実施例

3)を作製した。

【0048】比較例1

先ず始めに、電解銅箔からなる負極集電体4は次のよう
にして作製した。組成5で示される硫酸銅溶液を電解液
として、貴金属酸化物被覆チタンを陽極に、チタン製回*

(組成5)

硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	350g/l
硫酸 (H_2SO_4)	110g/l
膠	2ppm
C1-	30ppm

上述した電解銅箔を使用した以外は、実施例1と同様に
して円筒形非水電解液二次電池(比較例1)を作製し
た。

【0050】そして、実施例1～実施例3及び比較例1
で得られた電解銅箔において、その表面粗さ(10点平
均粗さ R_z)を表面粗さ計(株式会社小坂研究所製SE ※

* 転ドラムを陰極として、電流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 、液温
 58°C の条件で電解することによって、厚み $12\mu\text{m}$ の
電解銅箔を得た。そして、この電解銅箔にクロメート処
理を行った。

【0049】

※-3C型)で調べた。この結果を表1に示す。なお、光
沢面の表面粗さを測定する際には、基準長さ L を 0.8
 mm とし、マット面の表面粗さを測定する際には、基準
長さ L を 2.5mm とした。

【0051】

【表1】

		表面粗さ(μm)
実施例1	光沢面	1.58
	マット面	2.10
実施例2	光沢面	1.60
	マット面	1.32
実施例3	光沢面	2.00
	マット面	0.70
比較例1	光沢面	1.93
	マット面	3.7

【0052】また、それぞれの電解銅箔を負極集電体に
用いた実施例1～実施例3及び比較例1の円筒形非水電
解液二次電池について、100サイクル後の容量維持率
を調べた。その結果を図3、図4及び表2に示す。

【0053】さらに、それぞれの電解銅箔を負極集電体
に用いた実施例1～実施例3及び比較例1の円筒形非水★

★電解液二次電池について、100サイクル前後のインビ
ーダンスの変化を調べた。その結果を図5、図6及び表
2に示す。

【0054】

【表2】

	100サイクル後の 容量維持率(%)	インピーダンス ($\text{m}\Omega$) 100サイクル前/後
実施例1	85	108/190
実施例2	90	105/183
実施例3	70	112/220
比較例1	60	119/242

【0055】図3、図5及び表2に示すように、マット
面の表面粗さが $3\mu\text{m}$ 以上になると容量維持率が大幅に
低下し、インピーダンスの変化が大きくなるため、マッ
ト面の表面粗さは、 $3\mu\text{m}$ 未満が好ましい。また、図4
及び図6に示すように、マット面と光沢面との表面粗さ
の差が大きくなるほど容量維持率が低くなり、インピー
ダンスが大きくなっている。このことから、マット面と
光沢面との表面粗さの差は、 $2.5\mu\text{m}$ 未満であること
が好ましい。

☆【0056】また、電解銅箔の表面粗さは、実施例1及
び実施例2のように、最初の電解条件によって規制して
もよいし、実施例3のように、銅メッキを後から施して
規制してもよい。

【0057】以上のことから、上述した非水電解液二次
電池においては、圧延銅箔に比べ製造上大きさの制約が
なく、生産性が高い電解銅箔を負極集電体に用いている
ことから、生産性が向上し、電池生産コストを大幅に下
げることができる。

【0058】さらに、上述した非水電解液二次電池においては、集電体である電解金属箔の一方の面であるマット面の表面粗さが $3.0\mu\text{m}$ より小さく、光沢面とマット面との表面粗さとの差が $2.5\mu\text{m}$ より小さいことから、集電体と活物質との接触性が良く、電気伝導度が大きくなって、充放電サイクルに優れたものとなる。

【0059】

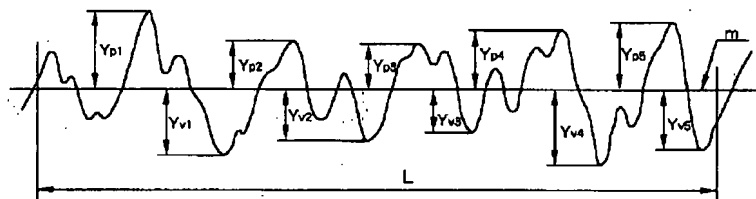
【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解液二次電池は、集電体に金属の電解析出から形成される電解金属箔を用いてなることから、電池の生産性を向上させ、電池生産のコストを下げることができる。

【0060】また、この電解金属箔は、一方の面であるマット面の表面粗さが10点平均粗さにして $3.0\mu\text{m}$ より小さく、この主面と他方の主面との表面粗さとの差が10点平均粗さにして $2.5\mu\text{m}$ より小さく形成される。このことから、本発明に係る非水電解液二次電池においては、集電体と活物質との接触性が良く、電気伝導度が大きくなって、充放電サイクルに優れたものとなる。

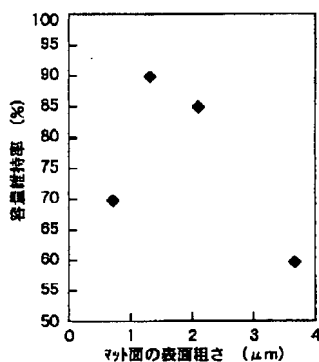
【図面の簡単な説明】

【図1】10点平均粗さ(R_z)の定義を説明するため

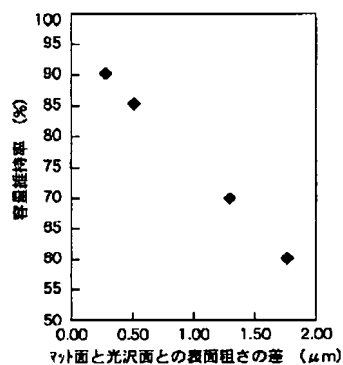
【図1】



【図3】



【図4】



の断面図である。

【図2】本発明を適用した円筒形非水電解液二次電池の概略断面図である。

【図3】上記円筒形非水電解液二次電池において、電解銅箔のマット面の表面粗さと容量維持率との関係を示す特性図である。

【図4】上記円筒形非水電解液二次電池において、電解銅箔のマット面と光沢面との表面粗さの差と、容量維持率との関係を示す特性図である。

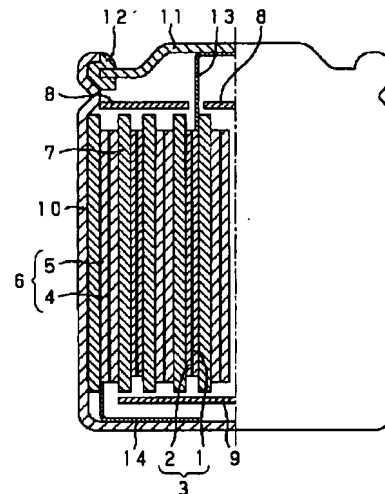
【図5】上記円筒形非水電解液二次電池において、電解銅箔のマット面の表面粗さと100サイクル後のインピーダンスとの関係を示す特性図である。

【図6】上記円筒形非水電解液二次電池において、電解銅箔のマット面と光沢面との表面粗さの差と、100サイクル後のインピーダンスとの関係を示す特性図である。

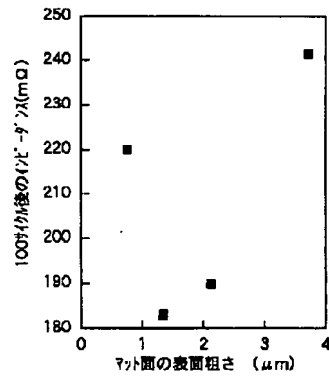
【符号の説明】

- 1 正極集電体、2 正極活物質、3 正極、4 負極集電体、5 負極活物質、6 負極、7 セパレータ、8 絶縁体、9 絶縁体、10 電池缶、11電池蓋、12 絶縁封口ガスケット、13 正極リード、14 負極リード、

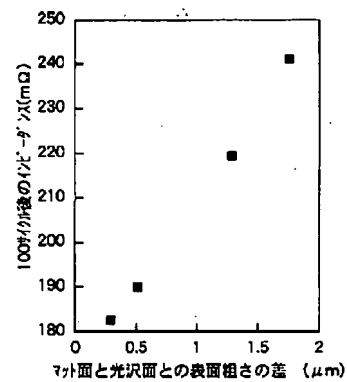
【図2】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 小池 武志
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
 内
- (72)発明者 生山 清一
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

- (72)発明者 鈴木 昭利
 東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9
 古河サーキットフォイル株式会社内
- (72)発明者 大塚 英雄
 東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9
 古河サーキットフォイル株式会社内
- (72)発明者 中岡 忠雄
 東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9
 古河サーキットフォイル株式会社内